

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172438

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C23C 16/34  
C01B 21/076  
C23C 16/08  
C23C 16/18  
H01L 21/285  
H01L 21/768

(21)Application number : 10-275664

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : KYO SHOCHAN  
PARK CHANG-SOO  
SAI INSHUKU  
LEE SANG-IN

(30)Priority

Priority number : 97 9749746  
98 9829531

Priority date : 29.09.1997  
22.07.1998

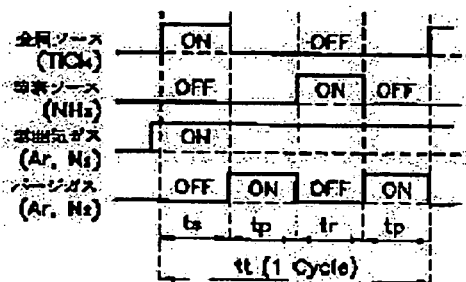
Priority country : KR  
KR

(54) FORMATION OF METALLIC NITRIDED FILM BY CHEMICAL VAPOR PHASE DEPOSITION AND FORMATION OF METALLIC CONTACT OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING THIS FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a metallic nitrided film by a chemical vapor phase deposition method and to provide a method for forming a metallic contact of a semiconductor device using.

SOLUTION: This method has a stage in which a semiconductor substrate is charged into a vapor depositing chamber, a stage in which a metallic source is flowed into the vapor depositing chamber, a stage in which a purge gas is flowed into the vapor depositing chamber, and the metallic source remaining in the vapor depositing chamber is removed, a stage in which the inflow of the purge gas is cut off, the nitrogen source gas is flowed into the vapor depositing chamber so as to be reacted with the metallic source adsorbed by the semiconductor substrate and a stage in which the inflow of the nitrogen source gas is cut off, the purge gas is flowed into the vapor depositing chamber and the nitrogen source remaining in the vapor depositing chamber is removed, and a metallic nitrided film is formed on the semiconductor substrate. In this way, the metallic nitrided film having low specific resistance and a low Cl content while being excellent in level difference applicability at a low temp. of  $\leq 500^{\circ}\text{C}$  can be obtd., whose deposition rate is about 20 Å/cycle, and it is also suitable for mass production.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the metal nitride formation approach by the chemistry gaseous-phase vacuum deposition which uses the metal source and the nitrogen source as a precursor (a) The phase which inserts a semi-conductor substrate in the vacuum evaporatio interior of a room, and the phase of pouring the (b) aforementioned metal source to the vacuum evaporatio interior of a room, (c) The phase of removing said metal source which intercepts the inflow of said metal source, passes purge gas to the vacuum evaporatio interior of a room, and remains to the vacuum evaporatio interior of a room, (d) Said metal source which intercepted the inflow of said purge gas, poured the nitrogen source to the vacuum evaporatio interior of a room, and adsorbed on said semi-conductor substrate, and the phase of making it reacting, (e) The metal nitride formation approach characterized by providing the phase of removing said nitrogen source which intercepts the inflow of said nitrogen source, passes purge gas to the vacuum evaporatio interior of a room, and remains to the vacuum evaporatio interior of a room, and forming a metal nitride on said semi-conductor substrate.

[Claim 2] Said metal source  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiI_4$ , and  $TiBr_2$ ,  $TiF_4$ , 2 (C five H5)  $TiCl_2$ , and 2 (5 (CH3) C5)  $TiCl_2$ , C5 H5  $TiCl_3$ , C9 H10BCl3 N6 Ti, and C9 H7  $TiCl_3$ , (C5 5 (CH3))  $TiCl_3$  and  $TiCl_4$  2 (NH3) And (CH3) 5 C5  $Ti_3$  (CH3) It is at least one chosen from the becoming group. Said nitrogen source is  $NH_3$ . The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by carrying out and forming a titanium nitride.

[Claim 3] Vacuum evaporatio temperature is the metal nitride formation approach according to claim 2 characterized by being 400–500 degrees C.

[Claim 4] The pressure of said vacuum evaporatio interior of a room is the metal nitride formation approach according to claim 2 characterized by being 1 – 20torr.

[Claim 5] Said metal source is TDEAT or TDMAT, and said nitrogen source is  $NH_3$ . The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by carrying out and forming a titanium nitride.

[Claim 6] It is the metal nitride formation approach according to claim 5 which vacuum evaporatio temperature is 250–400 degrees C, and is characterized by the pressure of said vacuum evaporatio interior of a room being 0.1 – 10torr.

[Claim 7] Said metal source is  $TaBr_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $TaF_5$ , and  $TaI_5$ . And (C5 5 (CH3))  $TaCl_4$  It is at least one chosen from the becoming group, and said nitrogen source is  $NH_3$ . The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by carrying out and forming a tantalum nitride.

[Claim 8] Vacuum evaporatio temperature is the metal nitride formation approach according to claim 7 characterized by being 400–500 degrees C.

[Claim 9] The pressure of said vacuum evaporatio interior of a room is the metal nitride formation approach according to claim 7 characterized by being 1 – 20torr.

[Claim 10] said purge gas -- Ar or  $N_2$  it is -- the metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by things.

[Claim 11] Said metal source which flows into said vacuum evaporatio interior of a room is the metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by pouring a sink and said nitrogen source by the flow rate of 5 – 200sccm for 1 – 10 seconds, and pouring a sink and said purge gas for 1 – 10 seconds by the flow rate of 10 – 200sccm for 1 – 10 seconds with the flow rate of 1 – 5sccm.

[Claim 12] The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by continuing and

- passing the controlled atmosphere between the - (e) phases (aforementioned [ a ]) to said vacuum evaporationo interior of a room in order to maintain uniformly the pressure of said vacuum evaporationo interior of a room.
- [Claim 13] Said controlled atmosphere is Ar, helium, and N<sub>2</sub>. The metal nitride formation approach according to claim 12 characterized by being at least one chosen from the becoming group.
- [Claim 14] The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by mixing conveyance gas in said metal source or the nitrogen source, and passing to said vacuum evaporationo interior of a room in order to make it said metal source or the nitrogen source flow smoothly to said vacuum evaporationo interior of a room.
- [Claim 15] said conveyance gas -- Ar or N<sub>2</sub> it is -- the metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by things.
- [Claim 16] The metal nitride formation approach according to claim 1 characterized by repeating the - (e) phase (aforementioned [ b ]) and adjusting the thickness of the metal nitride vapor-deposited on said semi-conductor substrate.
- [Claim 17] (a) The phase which forms the 1st metal layer on a semi-conductor substrate, and the phase which carries out the laminating of the interlayer insulation film on the 1st metal layer of (b) above, (c) The phase which etches an interlayer insulation film and forms a contact hole so that said 1st metal layer may be exposed, (d) The phase of pouring the metal source to the vacuum evaporationo interior of a room, and making the metal source sticking to an object as a result of the aforementioned (c) phase, (e) The phase of removing said metal source which intercepts the inflow of said metal source, passes purge gas, and remains to the vacuum evaporationo interior of a room, (f) Intercept the inflow of said purge gas and it is made to react with said metal source with which the nitrogen source was poured to the vacuum evaporationo interior of a room, and was adsorbed by the lifter as a result of the aforementioned (d) phase. The phase which forms the metal nitride of a barrier-metal layer on said exposed 1st metal layer and a contact hole, (g) The phase of removing said nitrogen source which intercepts the inflow of said nitrogen source, passes purge gas to the vacuum evaporationo interior of a room, and remains to the vacuum evaporationo interior of a room, (h) The metal contact formation approach of the semiconductor device characterized by including the phase which forms a metal plug in a lifter as a result of the aforementioned (g) phase, and the phase which forms the 2nd metal layer in a lifter as a result of the (i) aforementioned (h) phase.
- [Claim 18] Said metal source TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiI<sub>4</sub>, and TiBr<sub>2</sub>, TiF<sub>4</sub>, 2 (C five H<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, and 2 (5 (CH<sub>3</sub>) C<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> TiCl<sub>3</sub>, C<sub>9</sub> H<sub>10</sub>BCl<sub>3</sub> N<sub>6</sub> Ti, and C nine H<sub>7</sub> -- TiCl<sub>3</sub> and TiCl (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub> -- TiCl<sub>4</sub> 2 (NH<sub>3</sub>) And (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> C<sub>5</sub> Ti<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) It is at least one chosen from the becoming group. Said nitrogen source is NH<sub>3</sub>. The metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by carrying out and forming a titanium nitride as said barrier-metal layer.
- [Claim 19] It is the metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 18 characterized by for the vacuum evaporationo temperature of the - (g) phase (aforementioned [ d ]) being 400-500 degrees C, and the pressure of the vacuum evaporationo interior of a room being 1 - 20torr.
- [Claim 20] Said metal source is TDEAT or TDMAT, and said nitrogen source is NH<sub>3</sub>. The metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by carrying out and forming a titanium nitride as said barrier-metal layer.
- [Claim 21] It is the metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 20 characterized by for the vacuum evaporationo temperature of the - (g) phase (aforementioned [ d ]) being 250-400 degrees C, and the pressure of said vacuum evaporationo interior of a room being 0.1 - 10torr.
- [Claim 22] Said metal source is TaBr<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, and TaI<sub>5</sub>. And (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) TaCl<sub>4</sub> It is at least one chosen from the becoming group, and said nitrogen source is NH<sub>3</sub>. The metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by carrying out and forming a tantalum nitride as said barrier-metal layer.
- [Claim 23] It is the metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 22 characterized by for the vacuum evaporationo temperature of the - (g) phase (aforementioned [ d ]) being 400-500 degrees C, and the pressure of said vacuum evaporationo interior of a room being 1 - 20torr.
- [Claim 24] said purge gas -- Ar or N<sub>2</sub> it is -- the metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by things.
- [Claim 25] Said metal source which flows into said vacuum evaporationo interior of a room is the metal

contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by pouring a sink and said nitrogen source by the flow rate of 5 – 200sccm for 1 – 10 seconds, and pouring a sink and said purge gas for 1 – 10 seconds by the flow rate of 10 – 200sccm for 1 – 10 seconds with the flow rate of 1 – 5sccm.

[Claim 26] In order to maintain uniformly the pressure of said vacuum evaporator interior of a room between the – (g) phases (aforementioned [ d ]), it is Ar, helium, and N<sub>2</sub>. The metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by continuing and passing at least one controlled atmosphere chosen from the becoming group to said vacuum evaporator interior of a room.

[Claim 27] The metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by repeating the – (g) phase (aforementioned [ d ]) and adjusting the thickness of the barrier-metal layer vapor-deposited on said 1st metal layer and a contact hole.

[Claim 28] Said 1st metal layer is the metal contact formation approach of the semiconductor device according to claim 17 characterized by being aluminum.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device, and relates to the metal nitride formation approach by the chemistry gaseous-phase vacuum deposition (it considers as Chemical Vapor Deposition and Following CVD) which uses the metal source and the nitrogen source for a detail as a precursor, and the metal contact formation approach of the semiconductor device using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] For stabilization of the contact interface of a semiconductor device, the barrier-metal layer which carries out the role which controls the counter diffusion and the chemical reaction between other matter is indispensable. Although a metal nitride like TiN, TaN, and WN is generally widely used as a barrier-metal layer of such a semiconductor device, TiN is the typical matter also in this. [0003] However, when manufacturing a metal nitride like TiN by the sputtering approach, there is a problem in applying to the semiconductor device which level difference spreading nature is low and integrates highly in order. The cross section at the time of forming the beer contact for connection during metal wiring (via contact) as an example is shown in drawing 9 A and drawing 9 B. Drawing 9 A and drawing 9 B show simple beer contact and support beer contact respectively, and are as follows like the formation fault. After forming the 1st metal layer 30 which consists of aluminum on the semi-conductor substrate 20 and forming the TiN film 40 by the sputtering approach as capping film on it, the laminating of the interlayer insulation films 50 and 51 is carried out. subsequently -- the -- one -- a metal -- a layer -- 30 -- a top -- an interlayer insulation film -- etching -- a contact hole -- forming (the process which forms Support A by wet chemical engraving being added in drawing 9 B) -- a glue line -- Ti -- and -- a barrier metal -- a layer -- TiN -- the film -- 60 -- 61 -- having vapor-deposited -- after -- a CVD method -- a contact hole -- filling -- a tungsten -- (-- W --) -- a plug -- 70 -- 71 -- forming. Henceforth, chemical machinery-polish and etchback remove the tungsten for the upper part, and connection between metal wiring is completed by carrying out the laminating of the 2nd metal layer on it (this process was not shown).

[0004] Here, although the conventional approach vapor-deposits the TiN film 60 and 61 of a barrier-metal layer by the sputtering approach which is not good, by the part A which forms the base of a contact hole, dark circles, and support, the thickness of the TiN film becomes thin as the aspect ratio of beer becomes large. Therefore, WF6 Ti or whose aluminum is tungsten source gas by the part where the thickness is thin at the time of tungsten vacuum evaporatio of a consecutiveness process TiFX which it combines with a residual fluorine and is an insulator layer Or AIFX It forms and the poor contact X is invited.

[0005] When increasing vacuum evaporatio time amount and making the thickness of the TiN film 60 and 61 increase as an approach of removing such poor contact, after the thickness of the TiN film increasing, and the upper part of a contact hole becoming narrow or closing only the upper part of a contact hole, possibility that a void will occur at the time of tungsten vacuum evaporatio is high. Therefore, in order to apply TiN to contact with a large aspect ratio, the process at which the level difference spreading property has been improved is needed. Therefore, the production process of the metal nitride (henceforth a CVD-metal nitride) by the CVD method has been studied as a next-generation process.

[0006] The metal source 4 which generally contains chlorine (Cl) at a CVD-metal nitride process (source of a metal), for example, TiCl<sub>4</sub>, A precursor [ like ] is used. TiCl<sub>4</sub> Although the CVD-metal nitride used as a

precursor has 95% or more of high level difference spreading nature and has the advantage in which an evaporation rate is quick, there is a problem in which Cl remains as an impurity within a metal nitride. Thus, Cl which remains in a metal nitride as an impurity makes specific resistance high for the corrosion problem of metal wiring like aluminum with a lifting. Therefore, although it is required that Cl content which remains in a metal nitride should be reduced, and specific resistance should be made low, for that, it should vapor-deposit at high temperature. Namely,  $\text{TiCl}_4$  In order to obtain the specific resistance below 200micro ohm-cm at the CVD-metal nitride process using the metal source [ like ], the vacuum evaporatio no temperature of 675 degrees C of minimum is needed. However, since the vacuum evaporatio no temperature of 480 degrees C or less is required when vapor-depositing a metal nitride in the beer contact with which there is a problem exceeding the thermal burden limitation that the substrate film can bear, and a thermal stress limitation, and especially Si contact and aluminum are used as the substrate film, the high vacuum evaporatio no temperature of 600 degrees C or more cannot adopt a hot CVD-metal nitride process.

[0007] It is  $\text{TiCl}_4$  as a low-temperature-evaporation CVD-metal nitride process. Although the approach of adding MH (methylhydrazine and  $\text{HNNH}(\text{CH}_3)_2$ ) is in the metal source [ like ], there is demerit from which a level difference spreading property falls to 70% or less in this case.

[0008] As other approaches in which low temperature evaporation is possible, there is the MOCVD-metal nitride formation approach which uses the organic metal precursor of TDEAT (tetrakis diethylamino Ti and  $\text{Ti}_4(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ) and TDMAT (tetrakis dimethylamino Ti and  $\text{Ti}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ). The trouble by Cl does not occur and a MOCVD-metal nitride has the advantage in which low temperature evaporation is possible. However, carbon recognizes abundant existence of the MOCVD-metal nitride as an impurity, it shows high specific resistance, and the demerit which is not good at about 70% is in the film.

[0009] On the other hand, as other approaches which are not vacuum evaporatio no in order to conquer the trouble by Cl, the formation approach of the metal nitride by the atomic layer grown method (it is called atomic layer epitaxy and Following ALE) is tried. However, in order to grow up ALE per atomic layer only using chemical adsorption, there is demerit in which an evaporation rate (0.25A/cycle following) is too much slow in applying to the production process of the semiconductor device as which mass production method is required.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose is in this invention taking the above demerits into consideration, being thought out, and offering the approach of forming the metal nitride which is satisfied with low temperature of the level difference spreading property of having excelled though the evaporation rate was quick, low high impurity concentration, and low resistivity.

[0011] Other purposes of this invention are to apply the above-mentioned metal nitride formation approach to metal contact of a semiconductor device, and offer the metal contact formation approach of having the barrier-metal layer which is satisfied with low temperature of the level difference spreading property of having excelled though the evaporation rate was quick, low high impurity concentration, and low resistivity.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The metal nitride formation approach of this invention for attaining the above-mentioned purpose is the metal nitride formation approach by the chemistry gaseous-phase vacuum deposition which uses the metal source (source of a metal), and the nitrogen source (nitrogen source) as a precursor, and is characterized by being made as follows. First, a semi-conductor substrate is inserted in the vacuum evaporatio no interior of a room, and the metal source is poured to the vacuum evaporatio no interior of a room. The inflow of the metal source is intercepted after predetermined time, and the metal source which flows purge gas into the vacuum evaporatio no interior of a room, and remains to the vacuum evaporatio no interior of a room is removed. The inflow of purge gas is intercepted after predetermined time, and it is made to react with the metal source which pours the nitrogen source to the vacuum evaporatio no interior of a room and by which it was adsorbed on said semi-conductor substrate. Again, the inflow of the nitrogen source is intercepted, purge gas is passed to the vacuum evaporatio no interior of a room after predetermined time, the nitrogen source which remains to the vacuum evaporatio no interior of a room is removed, and a metal nitride is formed on a semi-conductor substrate.

[0013] The metal nitride formation approach of this invention can repeat the gas inflow cycle passed in order of the above-mentioned metal source → purge gas → nitrogen source → purge gas until it obtains the metal nitride of the thickness of a wish.

[0014] The metal source here  $\text{TiCl}_4$  (titanium chloride),  $\text{TiCl}_3$  (titanium chloride) and  $\text{TiI}_4$  (titanium iodide),

TiBr<sub>2</sub> (titanium bromide), and TiF<sub>4</sub> (titanium fluoride), 2 TiCl<sub>2</sub> (bis(cyclopentadienyl) titanium dichloride), (C five H<sub>5</sub>) 2 TiCl<sub>2</sub> (bis(pentamethylcyclopentadienyl) titanium dichloride), (CH<sub>3</sub>) (5 C<sub>5</sub>) C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> TiCl<sub>3</sub> (cyclopentadienyltitanium trichloride), C<sub>9</sub> H<sub>10</sub>BCl<sub>3</sub> N<sub>6</sub> Ti (hydr-otris(1-pyrazolylborato) trichloro titanium), C<sub>9</sub> H<sub>7</sub> TiCl<sub>3</sub> (indenyltitanium trichloride), TiCl<sub>3</sub> (pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride), (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) TiCl<sub>4</sub> 2 (NH<sub>3</sub>) (tetrachlorodiaminotitanium), 5 C<sub>5</sub> Ti (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (trimethylpentamethylcyclopentadienyltitanium), (CH<sub>3</sub>) It is TDEAT or TDMAT and the nitrogen source can form a titanium nitride by the metal nitride as NH<sub>3</sub>. The metal source TaBr<sub>5</sub> (tantalum bromide) and TaCl<sub>5</sub> (tantalum chloride), TaF<sub>5</sub> (tantalum fluoride), It is referred to as TaI<sub>5</sub> or (tantalum iodide) (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) TaCl<sub>4</sub> (pentamethylcyclopentadienyltantalum tetrachloride). It is the nitrogen source NH<sub>3</sub> Carry out, a tantalum nitride is made to form and it gets.

[0015] Moreover, purge gas is Ar or N<sub>2</sub>. It is desirable to use inert gas.

[0016] As for the flow rate of the metal source which flows into the vacuum evaporatio interior of a room, the nitrogen source, and purge gas, it is desirable to make it respectively like 1 – 5sccm, 5 – 200sccm, and 10 – 200sccm, and, as for the inlet time of each gas, it is desirable to make it about 1 – 10 seconds.

[0017] Moreover, in order to maintain uniformly the pressure of the vacuum evaporatio interior of a room, it is Ar, helium, or N<sub>2</sub>. A controlled atmosphere can also be continued and passed to the vacuum evaporatio interior of a room.

[0018] It is desirable to make the vacuum evaporatio room pressure force to 0.1 – 10torr, and to make vacuum evaporatio temperature into 250–400 degrees C on the other hand, in forming the TiN film as the metal source using TDEAT or TDMAT. In using the metal source the outside of it, the vacuum evaporatio room pressure force is made to 1 – 20torr, and it makes vacuum evaporatio temperature into 400–500 degrees C.

[0019] The metal contact formation approach of this invention for attaining other above-mentioned purposes is the metal contact formation approach which forms the 1st metal layer, an interlayer insulation film, a contact hole, a barrier-metal layer, a metal plug, and the 2nd metal layer in order on a semi-conductor substrate, and the process which forms especially a barrier-metal layer is characterized by the following. That is, the metal source is poured and the metal source is made to adsorb to the semi-conductor substrate with which the contact hole which exposes the 1st metal layer to an interlayer insulation film was formed. The metal source which intercepts the inflow of the metal source, passes purge gas, and remains to the vacuum evaporatio interior of a room is removed after predetermined time. The inflow of purge gas is intercepted after predetermined time, and the metal nitride of a barrier-metal layer is formed on the 1st metal layer which was made to react with the metal source which poured the nitrogen source to the vacuum evaporatio interior of a room, and adsorbed it on said semi-conductor substrate, and was exposed, and a contact hole. Again, the inflow of the nitrogen source is intercepted after predetermined time, purge gas is passed to the vacuum evaporatio interior of a room, and the nitrogen source which remains to the vacuum evaporatio interior of a room is removed.

[0020] As mentioned above, the barrier-metal layer morphosis is repeatedly executable until it obtains the barrier-metal layer of desired thickness.

[0021] The metal source here TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiI<sub>4</sub>, and TiBr<sub>2</sub>, TiF<sub>4</sub>, 2 (C five H<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, and 2 (5 (CH<sub>3</sub>) C<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> TiCl<sub>3</sub>, C<sub>9</sub> H<sub>10</sub>BCl<sub>3</sub> N<sub>6</sub> Ti, and C<sub>9</sub> H<sub>7</sub> TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> and TiCl<sub>4</sub> 2 (NH<sub>3</sub>), (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) They are 5 C<sub>5</sub> Ti (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TDEAT, or TDMAT. (CH<sub>3</sub>) the nitrogen source -- NH<sub>3</sub> \*\*\*\*\* -- making a titanium nitride form by the metal nitride \*\*\*\* -- the metal source -- TaBr<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub> and TaF<sub>5</sub>, and TaI<sub>5</sub> Or (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) TaCl<sub>4</sub> it is -- the nitrogen source -- NH<sub>3</sub> \*\* -- it carries out and the TaN film is made to form in a barrier-metal layer

[0022] Moreover, purge gas is Ar or N<sub>2</sub>. It is desirable to use inert gas.

[0023] The flow rate and inlet time of the metal source poured to the vacuum evaporatio interior of a room, the nitrogen source, and purge gas are taken as the same range as the metal nitride formation approach of this invention mentioned above.

[0024] Moreover, in order to maintain uniformly the pressure of the vacuum evaporatio interior of a room, it is Ar, helium, or N<sub>2</sub>. The vacuum evaporatio interior of a room can be followed, and a controlled atmosphere can also be passed.

[0025] It is desirable to consider as 400–500 degrees C on the other hand, when using TDEAT and TDMAT as the metal source and using 250–400 degrees C and the metal source the outside of it at the time of



formation of a barrier-metal layer.

[0026] Thus, according to constituted this invention, though a level difference spreading property is excellent, the metal nitride which has the low specific resistance below 200micro ohm-cm and low Cl content is obtained. Moreover, an evaporation rate is 20Å of outlines, and cycle, forming a CVD-metal nitride at low temperature 500 degrees C or less. A growth rate is 0.25Å / cycle. Compared with the metal nitride formation approach by ALE, an evaporation rate is quick.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the desirable embodiment of this invention is explained to a detail with reference to an accompanying drawing.

[0028] Drawing 1 is the schematic diagram showing the CVD system for vapor-depositing a metal nitride by the formation approach of this invention.

[0029] Depending on the number of the metal source which makes the number of gas pipes flow in the vacuum evaporatio room 100, and the nitrogen sources, i.e., the number of reaction gases, although two or more gas pipes 114a and 114b are formed in order to make a reaction gas the vacuum evaporatio room 100 flow in the vacuum evaporatio room 100 as illustrated, in the embodiment of this invention, two gas pipes 114a and 114b are formed.

[0030] These two gas pipes 114a and 114b are  $TiCl_4$  as the metal source, when vapor-depositing the TiN film on the semi-conductor substrate 104, although the edge of that one side is respectively connected with the source of supply (not shown) of the metal source, and the source of supply (not shown) of the nitrogen source. It is used and is  $NH_3$  as the nitrogen source. It is used. On the other hand, the edge of a side besides gas pipes 114a and 114b is connected with the semi-conductor substrate 104 laid in the vacuum evaporatio room 100, and the shower head 110 from which are separated of more nearly predetermined distance (D of drawing 1). therefore, the shower head 110 with which the reaction gas supplied from the source of gas supply (not shown) was connected with the edge of gas pipe 114a and gas pipe 114b -- leading -- the vacuum evaporatio room 100 -- flowing -- the film is formed on the semi-conductor substrate 104 by causing a reaction mutually.

[0031] The shower head 110 has the desirable many-items shower head it is made to flow in the vacuum evaporatio room 100 in the condition that a reaction gas is not mixed, and uses 2 edge shower head in this embodiment. Moreover, in order to supply the purge gas for making the residual gas after a reaction exhaust in the vacuum evaporatio room 100, it is desirable to attach the purge gas supply lines 114c and 114d in gas pipes 114a and 114b.

[0032] A valve 112 is formed in each gas supply Rhine, and purge gas and reactant gas can be made to be able to flow in the vacuum evaporatio room 100 by ON/OFF of a valve 112, or it can intercept. As for a valve 112, it is desirable to be adjusted by the control section programmed like for example, a pneumatic valve to be able to control ON/OFF of a valve a fixed period beforehand. A reference mark 102 is a heater for heating the semi-conductor substrate 104.

[0033] How to vapor-deposit a metal nitride like TiN by this invention to the semi-conductor substrate hereafter laid in the vacuum evaporatio interior of a room of the CVD system constituted as mentioned above with reference to drawing 1 and drawing 2 is explained to a detail.

[0034] First, the semi-conductor substrate 104 is inserted in in the vacuum evaporatio room 100. An individual component [ like a transistor ] whose semi-conductor substrate 104 of this is may already be formed in that front face. (Refer to drawing 1) and metal source supply line 114a -- leading --  $TiCl_4$  The metal source [ like ] is poured ts time in the vacuum evaporatio room 100. On the other hand, it is Ar and  $N_2$  because of the flow of smooth gas. Conveyance gas [ like ] can be mixed with the metal source, and it can pass in the vacuum evaporatio room 100. At this time, other valves besides the valve of gas supply Rhine 114a for making the metal source flow are OFF states. Therefore, in the vacuum evaporatio room 100, it is  $TiCl_4$ . Only the metal source [ like ] is poured. Under the present circumstances, some metal sources which flowed stick to substrate 104 front face chemically and physically, and the remainder remains in the vacuum evaporatio room 100. Thus, the approach of making only one kind of gas flowing in a fixed time amount vacuum evaporatio room 100, without making reactant gas flowing into coincidence in the vacuum evaporatio room 100 is called a gas pulse below (refer to the timing chart of drawing 2).

[0035] If the inflow of the metal source is completed in the vacuum evaporatio room 100, after closing the valve of gas supply Rhine 114a for making the metal source flow, the valve of purge gas supply line 114c is opened, and it is Ar and  $N_2$ . The gas 4 which passes purge gas [ like ] in tp time amount vacuum

evaporation room 100, and remains in the shower head 110 and the vacuum evaporation room 100, for example,  $\text{TiCl}_4$ . It is made to exhaust (purge gas pulse phase of drawing 2). At this time, the flow rate of purge gas and the pressure of a vacuum evaporation room are appropriately adjusted so that the metal source which stuck to the semi-conductor substrate chemically physically is separated and may not be exhausted, and only the source gas which remained to the vacuum evaporation interior of a room is made to exhaust.

[0036] And after closing the valve of purge gas supply line 114c, the valve of nitrogen source supply line 114b is opened, and it is  $\text{NH}_3$ .  $\text{TiCl}_4$  which pours the nitrogen source [ like ] in tr time amount vacuum evaporation room 100 and by which it is adsorbed chemically physically on the substrate 104 A metal nitride like  $\text{TiN}$  is made to form on the semi-conductor substrate 104 by making it react with the metal source [ like ]. Namely,  $\text{NH}_3$   $\text{TiCl}_4$  which remains in the vacuum evaporation room 100 while passing through a purge gas pulse phase before the nitrogen source [ like ] flows in the vacuum evaporation room 100. The metal source [ like ] is beforehand exhausted with a pump (refer to drawing 1). Therefore, the nitrogen source like  $\text{NH}_3$  is  $\text{TiCl}_4$  in the vacuum evaporation room 100 except the semi-conductor substrate 104. It does not react with the metal source [ like ]. Therefore,  $\text{TiCl}_4$   $\text{NH}_3$  A metal nitride like  $\text{TiN}$  forms only with the semi-conductor substrate 104 to which it is sticking ( $\text{NH}_3$  pulse phase of drawing 2).

[0037] Under the present circumstances, it is Ar and  $\text{N}_2$  because of the flow of smooth gas. It is conveyance gas [ like ]  $\text{NH}_3$  With the nitrogen source [ like ], it can mix and can pass in the vacuum evaporation room 100.

[0038] On the other hand, while the metal nitride formation approach by the conventional ALE leaves only the source which is made to purge the source to which it stuck physically and which adsorbed chemically on the substrate, it is fundamentally different from the point of not only the source that adsorbed chemically on the substrate but the source adsorbed physically leaving the metal nitride formation approach of this invention, and making it reacting.

[0039] Next, the nitrogen source for the remainder which the metal source and a reaction are completed and remains in the vacuum evaporation room 100 is exhausted, passing through the second same purge gas pulse phase as the purge gas pulse phase where it already explained (purge gas pulse phase of drawing 2).

[0040] In order to adjust the pressure in the vacuum evaporation room 100, while giving said each phase on the other hand Ar and  $\text{N}_2$  It is desirable to supply a controlled atmosphere [ like ] continuously in the vacuum evaporation room 100.

[0041] Thus, the metal nitride formation approach using the gas pulse by this invention is  $\text{TiCl}_4$ . Pulse phase  $\rightarrow$  purge gas pulse phase  $\rightarrow$   $\text{NH}_3$  Pulse phase  $\rightarrow$  a metal nitride like  $\text{TiN}$  of fixed thickness can be vapor-deposited, passing through one cycle which consists of purge gas pulse phases. an evaporation rate -- 20Å of outlines, and cycle it is -- since the thickness of a thin film will increase-like proportionally if this cycle is repeated, the thin film of desired thickness can be vapor-deposited to the semi-conductor substrate 104 repeatedly [ of a cycle ]. Under the present circumstances, the flow rate and purge time amount of the flow rate of the metal source which flows in the vacuum evaporation room 100, the flow rate of the nitrogen source and a gas pulse period, and purge gas can determine the thickness of the metal nitride vapor-deposited to per 1 cycle.

[0042]

[Example] Hereafter, the example which forms the  $\text{TiN}$  film by this invention is described.

[0043] The  $\text{TiN}$  film is vapor-deposited by the cycle constituted from under the following reaction conditions by the above-mentioned gas pulse phase on the semi-conductor substrate 104, operating a <example 1> heater (102 of drawing 1), and maintaining the temperature of the semi-conductor substrate 104 in low temperature of 500 degrees C or less.

[0044] Vacuum evaporation condition target matter:  $\text{TiN}$  controlled atmosphere: The pressure of Ar vacuum evaporation interior of a room : [ 1 - 20Torr metal source, ] Nitrogen source:  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{NH}_3$   $\text{TiCl}_4$  A flow rate and  $\text{TiCl}_4$  Pulse period (ts): 1 - 5sccm, 5sec  $\text{NH}_3$  A flow rate and  $\text{NH}_3$  Pulse period (tr): 5 - 30sccm, 5sec purge gas, a purge gas flow rate, purge time amount (tp): Ar, 10 - 100sccm, 10sec conveyance gas, a conveyance quantity of gas flow : Ar, time amount [ per 1 cycle 10 - 100sccm ] (tt): -- the condition of the  $\text{TiN}$  thin film vapor-deposited to the semi-conductor substrate 104 on such conditions 30 sec -- RBS (Rutherford Back Scattering) -- the result checked by law is shown in drawing 3. The channel of an axis of abscissa shows each channel of MCA (Multiple Channel Analyzer) by drawing 3, and

it has the relation of the  $E[\text{eV}] = 4.05 \times \text{channel} + 59.4$  with  $E$  of energy. Moreover, the axis of ordinate of drawing 3 shows the yield by which the element detected by MCA was standardized.

[0045] The TiN film vapor-deposited and formed in the semi-conductor substrate 104 on the above conditions wears gold peculiar to TiN, and as shown in drawing 3, it has the perfect presentation of Ti:N=1:1. As shown in drawing 3, Cl contained in the TiN thin film is below the limit of detection by the RBS method, and is 0.3% or less of the whole element contained in a TiN thin film. Moreover, the specific resistance of the TiN film vapor-deposited and formed in the semi-conductor substrate 104 on the above conditions had the low value the measured value of whose is 130micro ohm-cm extent. On the other hand, according to several experiments, in order to have such an outstanding thin film property, it checked that the thickness of the TiN thin film vapor-deposited per 1 cycle should make 20A or less.

[0046] On the other hand, drawing 4 and drawing 5 are the nitrogen source NH3 respectively. The result of having measured the specific resistance and the evaporation rate of the TiN film which are vapor-deposited by the approach of this invention is shown changing a flow rate and the vacuum evaporatio room pressure force. An evaporation rate is NH3 as shown in drawing 4 and drawing 5. Although it increases by the increment in a flow rate and the vacuum evaporatio room pressure force, thereby, specific resistance also increases. Therefore, it is desirable to consider all of the thickness demanded by application of a metal nitride, an evaporation rate, and specific resistance, and to set up vacuum evaporatio conditions.

[0047] <Example 2> The specific resistance by change of an evaporation rate, the thickness of the TiN film vapor-deposited according to the increment in the number of cycles and an evaporation rate, and vacuum evaporatio temperature was measured per cycle under four vacuum evaporatio conditions as shown in the next table 1. here -- the metal source -- TiCl4 it is -- in the nitrogen source, NH3 and purge gas used Ar.

[0048]

[Table 1]

蒸着条件	金属ソースの流量 及び時間	バージガス の流量 及び時間	窒素ソースの流量 及び時間	バージガス の流量 及び時間	圧力	雰囲気ガスの流量
TiN 00	5sccm、 5秒	40sccm、 5秒	150sccm、 5秒	40sccm、 5秒	3torr	50sccm
TiN 01	3sccm、 3秒	150sccm、 3秒	30sccm、 3秒	150sccm、 3秒	2torr	30sccm
TiN 02	3sccm、 2秒	150sccm、 2秒	50sccm、 2秒	150sccm、 2秒	3torr	30sccm
TiN 03	3sccm、 2秒	150sccm、 2秒	100sccm、 2秒	150sccm、 2秒	3torr	30sccm

[0049] each upper vacuum evaporatio condition exception -- per cycle -- an evaporation rate -- an outline -- it was the same as the degree.

[0050] TiN 00:20A / cycle (since 1 cycle is 20 seconds, they are 60A / min)

TiN 01:2A / cycle (since 1 cycle is 12 seconds, they are 10A / min)

TiN 02:3.5A / cycle (since 1 cycle is 8 seconds, they are 26.3A/min)

TiN 03:6A / cycle (since 1 cycle is 8 seconds, they are 45A / min)

Moreover, drawing 6 and drawing 7 are that the thickness and the evaporation rate which are respectively vapor-deposited with the increment in the number of cycles are shown. Vacuum evaporatio temperature was made into 500 degrees C only here. An evaporation rate increases slowly ( drawing 7 ) and the thickness vapor-deposited increases in proportion to it, so that a drawing may show and the number of cycles increases ( drawing 6 ). Therefore, the thickness of the TiN film which adjusts and vapor-deposits the number of cycles on certain vacuum evaporatio conditions can be adjusted.

[0051] And drawing 8 is a graph which shows the result of having measured the specific resistance of the TiN film which follows vacuum evaporatio temperature according to four upper vacuum evaporatio conditions. Specific resistance decreases as vacuum evaporatio temperature increases from this,

especially they are the vacuum evaporation conditions TiN that an evaporation rate is high. It turns out that specific resistance decreases rapidly by 00. Moreover, it turns out that the specific resistance below 200micro ohm-cm is obtained from all four vacuum evaporation conditions at 500 degrees C of outlines. [0052] Next, the example which applied the metal nitride formation approach of this invention to beer contact is explained to a detail with reference to attached drawing 10 thru/or drawing 21 . Here, in each drawing, the same sign shows the same member.

[0053] First, the 1st metal layer 210 which consists of aluminum is formed on the semi-conductor substrate 200 like drawing 10 , and the TiN film 220 is vapor-deposited as capping film on it. This TiN film 220 can be vapor-deposited by the sputtering approach. Subsequently, if the part which carries out the laminating of the interlayer insulation film 230, and forms beer is etched, it will become like drawing 11 . Before vapor-depositing the TiN film of a barrier-metal layer here, in order to improve the adhesion property of the TiN film, Ti film is formed thinly. This Ti film can also be formed by the sputtering approach.

[0054] Subsequently, if the TiN film of a barrier-metal layer is vapor-deposited by the metal nitride formation approach of this invention mentioned above, it will become like drawing 12 . That is, as the metal source, it is  $TiCl_4$ . Using it, the nitrogen source is  $NH_3$ . It repeats until it uses it, and passes in order of metal source → purge gas → nitrogen source → purge gas and obtains desired thickness within vacuum evaporation equipment like drawing 1 mentioned above. The flow rate of the metal source, the nitrogen source, and purge gas is respectively set to 1 – 5sccm, 5 – 200sccm, and 10 – 200sccm, and each inlet time may be about 1 – 10 seconds. If vacuum evaporation temperature is made into 480 degrees C or less, the vacuum evaporation room pressure force is set to 1 – 20torr and it is required, it is Ar, helium, or  $N_2$ . A controlled atmosphere, and Ar and  $N_2$  Conveyance gas can be used. Such vacuum evaporation conditions consider vacuum evaporation equipment, an evaporation rate, the thickness of the TiN film vapor-deposited, and specific resistance, and adjust them appropriately.

[0055] Subsequently, the metal plug 250 which consists of a tungsten (W) by the usual approach is formed ( drawing 13 ), and after removing the metal vapor-deposited on the top face of an interlayer insulation film 235 with chemical machinery-polish or etchback ( drawing 14 ), if the 2nd metal layer 260 is formed on it ( drawing 15 ), connection between metal layers will be made.

[0056] On the other hand, although drawing 16 thru/or drawing 21 are the sectional views showing the process which forms support beer contact and it passes through the same process fundamentally with aforementioned drawing 10 thru/or the process of drawing 15 , in order to spread a touch area and to reduce resistance so that drawing 17 may show, the point which forms Support A in the lower part of a contact hole is different. Here, in each drawing, the same sign shows the same member. Like drawing 16 , after Support A forms a contact hole, it is formed by carrying out the wet chemical engraving of the interlayer insulation film 335. Since the process the outside of it is the same as aforementioned drawing 10 thru/or the process of drawing 15 , detailed explanation is omitted.

[0057] Thus, TiFX which the good barrier-metal layer of level difference spreading nature is obtained at low temperature, and is shown in drawing 9 A and drawing 9 B when the metal nitride formation approach by this invention is applied to beer contact AIFX The poor contact [ like ] X can be prevented.

[0058] <Example 3> After vapor-depositing Ti film by sputtering by the thickness of 100A as follows to the contact hole where width of face is different, the TiN film by sputtering which is the TiN film and the conventional approach by the approach of this invention as a barrier-metal layer by which collimation (COL) was carried out was vapor-deposited by the thickness which is different from each other, and the beer resistance at the time of forming a plug by CVD-W was measured. The vacuum evaporation conditions of the TiN film by this invention are only TiN of the vacuum evaporation temperature of 450 degrees C, and the example 2 mentioned above in addition to this. It considered as the vacuum evaporation conditions of 00.

[0059] Beer width of face: 0.24, 0.32, 0.39 micrometers (the depth of beer: 0.9 micrometers)  
Thickness of the TiN film: 100,200,400,600A (it vapor-deposits by the approach of this invention above), 700A (collimation TiN)

Resistance decreases, so that beer width of face increases on the whole, as shown in a measurement result and drawing 22 , and it turns out that resistance is so small that the thickness of the TiN film by this invention is small. As compared with the collimation TiN film for a comparison, resistance of the TiN film by this invention of 100A thickness appeared similar. Especially when beer width of face was 0.39

micrometers, all of beer resistance of five upper TiN film appeared in resemblance. On the other hand, if it forms on the conditions that an evaporation rate is still slower than this, and specific resistance is small when considering per cycle formation on the vacuum evaporatio~~no~~ conditions that an evaporation rate is quick and specific resistance (20A / cycle) is large (it is 300micro ohm-cm at 450 degrees C) so that the result of an example 2 and drawing 8 may show the TiN film by this invention, it turns out that it can be greatly improved by beer resistance.

[0060] Moreover, it is the graph which shows distribution of beer resistance of each TiN film in case beer width of face is 0.39 micrometers, and, as for drawing 23, it turns out that the collimation TiN film and all the TiN film by this invention get 1.0 ohms mixed up, and it is equally distributed without a big difference.

[0061] As mentioned above, TiCl<sub>4</sub> And NH<sub>3</sub> Although it explained considering as a precursor and forming the TiN film which is a metal nitride TiCl<sub>4</sub> of the above [ this invention ] not only -- TiCl<sub>3</sub>, TiI<sub>4</sub>, and TiBr<sub>2</sub> - - TiF<sub>4</sub>, 2 (C five H<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, and 2 (5 (CH<sub>3</sub>) C<sub>5</sub>) TiCl<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> TiCl<sub>3</sub>, C<sub>9</sub> H<sub>10</sub>BCl<sub>3</sub> N<sub>6</sub> Ti, and C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub> and TiCl<sub>4</sub> 2 (NH<sub>3</sub>), (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) The TiN film which used 5 C<sub>5</sub> Ti (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TDEAT, or TDMAT as a precursor, (CH<sub>3</sub>) And TaBr<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, and TaI<sub>5</sub> Or (C<sub>5</sub> 5 (CH<sub>3</sub>)) TaCl<sub>4</sub> It can apply to the metal nitride of the TaN film used as a precursor, and most of matter layers further vapor-deposited using the CVD approach.

[0062] It is desirable to make vacuum evaporatio~~no~~ temperature and a pressure into 250-400 degrees C and 0.1 - 10torr extent unlike the case where other precursors are used, when forming the TiN film, only using TDEAT and TDMAT as a precursor, and since all the precursors for forming the TaN film enumerated upwards are solid-states, when forming source gas, the point which should use the bubbler for solid-states (solid bubbler) is different.

[0063]

[Effect of the Invention] As investigated above, according to the metal nitride formation approach by this invention, the metal nitride which has the low specific resistance below 200micro ohm-cm and low Cl content is obtained, excelling in level difference spreading nature. And it is possible to form a metal nitride at low temperature 500 degrees C or less, and an evaporation rate is 20A of outlines, and cycle. A growth rate is 0.25A / cycle. Compared with the metal nitride formation approach by ALE, an evaporation rate is far quick.

[0064] Therefore, since the corrosion problem of metal wiring by Cl which remains in the metal nitride as an impurity which is the trouble of the metal nitride vapor-deposited at the conventional elevated temperature 650 degrees C or more, and the problem of high specific resistance are solvable, it is applicable to the beer contact with which an aspect ratio is large with contact and low temperature is demanded, and since the evaporation rate is quick compared with the metal nitride formation approach by ALE, it is suitable for the production process of the semiconductor device as which mass production method is required.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172438

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/34

C 0 1 B 21/076

C 0 1 B 21/076

B

C 2 3 C 16/08

C 2 3 C 16/08

16/18

16/18

H 0 1 L 21/285

H 0 1 L 21/285

C

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-275664

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月29日

(31) 優先権主張番号 9 7 P 4 9 7 4 6

(32) 優先日 1997年 9月29日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 9 8 P 2 9 5 3 1

(32) 優先日 1998年 7月22日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年 6月1日～6月3日 開催の「I I T C 国際相互接続技術会議」において文書をもって発表

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 姜 尚 範

大韓民国ソウル特別市瑞草區盤浦本洞1069

番地 盤浦アパート15棟202號

(72) 発明者 朴 昌 洙

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘 1 洞167

-17番地宇宙タウン11棟101號

(72) 発明者 蔡 允 淑

大韓民国ソウル特別市東大門區典農 2 洞

103-582番地

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外 3 名)

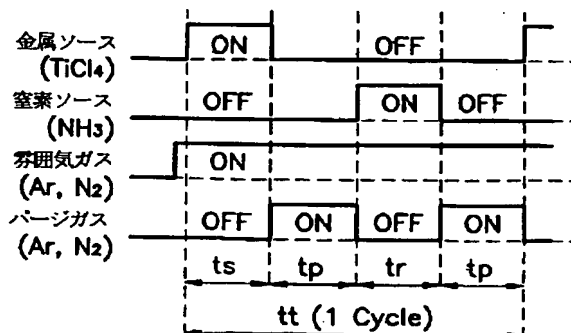
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法

(57) 【要約】

【課題】 化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法及びこれを用いた半導体装置の金属コンタクト形成方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板を蒸着室内に装入する段階と、金属ソースを蒸着室内に流す段階と、金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した前記金属ソースと反応させる段階と、窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階とを具備して、前記半導体基板上に金属窒化膜を形成することを特徴とする。これにより、500℃以下の低温で段差塗布性に優れながら低い比抵抗と低いC I含量とを備える金属窒化膜が得られ、蒸着速度が概略20 Å/cycle で大量生産にも適している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ソースと窒素ソースを前駆体として使用する化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法において、

(a) 半導体基板を蒸着室内に装入する段階と、

(b) 前記金属ソースを蒸着室内に流す段階と、

(c) 前記金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、

(d) 前記バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した前記金属ソースと反応させる段階と、

(e) 前記窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階とを具備して、前記半導体基板上に金属窒化膜を形成することを特徴とする金属窒化膜形成方法。

【請求項2】 前記金属ソースは $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 $TiI_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiF_4$ 、 $(C_2H_5)_2TiCl_2$ 、 $(CH_3)_2TiCl_2$ 、 $C_2H_5TiCl_2$ 、 $C_2H_5TiCl$ 、 $C_2H_5BCl$ 、 $N_2Ti$ 、 $C_2H_5TiCl$ 、 $(C_2H_5)_2TiCl$ 、 $TiCl$ 、 $(NH_3)_2$ 及び $(CH_3)_2Ti(CH_3)$ よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは $NH_3$ としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項3】 蒸着温度は $400\sim 500^\circ C$ であることを特徴とする請求項2に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項4】 前記蒸着室内の圧力は $1\sim 20\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項2に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項5】 前記金属ソースはTDEATまたはTDMA Tであり、前記窒素ソースは $NH_3$ としてチタン窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項6】 蒸着温度は $250\sim 400^\circ C$ であり、前記蒸着室内の圧力は $0.1\sim 10\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項5に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項7】 前記金属ソースは $TaBr_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $TaF_5$ 、 $TaI_5$ 及び $(C_2H_5)_2TaCl_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも一つであり、前記窒素ソースは $NH_3$ としてタンタル窒化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項8】 蒸着温度は $400\sim 500^\circ C$ であることを特徴とする請求項7に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項9】 前記蒸着室内の圧力は $1\sim 20\text{ torr}$ であることを特徴とする請求項7に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項10】 前記バージガスはArまたは $N_2$ であることを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方

法。

【請求項11】 前記蒸着室内に流入する前記金属ソースは $1\sim 5\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流し、前記窒素ソースは $5\sim 200\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流し、前記バージガスは $10\sim 200\text{ sccm}$ の流量で $1\sim 10$ 秒間流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項12】 前記蒸着室内の圧力を一定に維持するために、前記(a)～(e)段階の間雰囲気ガスを前記蒸着室内に続けて流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項13】 前記雰囲気ガスはAr、He及び $N_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項12に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項14】 前記金属ソースまたは窒素ソースが前記蒸着室内に円滑に流れるようにするため、前記金属ソースまたは窒素ソースに運搬ガスを混合して前記蒸着室内に流すことを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項15】 前記運搬ガスはArまたは $N_2$ であることを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項16】 前記(b)～(e)段階を反復して、前記半導体基板上に蒸着される金属窒化膜の厚さを調節することを特徴とする請求項1に記載の金属窒化膜形成方法。

【請求項17】 (a) 半導体基板上に第1金属層を形成する段階と、

(b) 前記第1金属層上に層間絶縁膜を積層する段階と、

(c) 前記第1金属層を露出するように層間絶縁膜を蝕刻してコンタクトホールを形成する段階と、

(d) 蒸着室内に金属ソースを流して前記(c)段階の結果物に金属ソースを吸着させる段階と、

(e) 前記金属ソースの流入を遮断しバージガスを流して蒸着室内に残留する前記金属ソースを除去する段階と、

(f) 前記バージガスの流入を遮断し窒素ソースを蒸着室内に流して前記(d)段階の結果物上に吸着された前記金属ソースと反応させて、前記露出した第1金属層及びコンタクトホール上に障壁金属層の金属窒化膜を形成する段階と、

(g) 前記窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して蒸着室内に残留する前記窒素ソースを除去する段階と、

(h) 前記(g)段階の結果物上に金属プラグを形成する段階と、

(i) 前記(h)段階の結果物上に第2金属層を形成する段階とを含むことを特徴とする半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【請求項 28】 前記第 1 金属層は A 1 であることを特徴とする請求項 17 に記載の半導体装置の金属コンタクト形成方法。

【0001】

10

【0002】

20

20 【0003】しかし、TiNのような金属窒化膜をスパッタリング方法で製造する場合、段差塗布性が低くて順に高集積化する半導体素子に適用するには問題がある。一例として、金属配線間の連結のためのピアコンタクト(via contact)を形成した場合の断面を図9A及び図9Bに示す。図9A及び図9Bは各々単純なピアコンタクト及びアンカーピアコンタクトを示すものであって、その形成過程は次の通りである。半導体基板20上にアルミニウムよりなる第1金属層30を形成し、その上にキャッピング膜としてTiN膜40をスパッタリング方法で形成した後、層間絶縁膜50、51を積層する。次に、第1金属層30上の層間絶縁膜を蝕刻してコンタクトホールを形成し(図9Bの場合は湿式蝕刻でアンカーAを形成する過程が追加される)、接着層のTi及び障壁金属層のTiN膜60、61を蒸着した後、CVD法でコンタクトホールを満たすタングステン(W)プラグ70、71を形成する。以後、化学機械的研磨やエッチバックで上部分のタングステンを除去し、その上に第2金属層を積層することによって金属配線間連結を完成させる(この過程は示さなかった)。

0

0 【0004】ここで、従来の方法は障壁金属層のTiN膜60、61を段差塗布性がよくないスパッタリング方法で蒸着するが、ビアの縦横比が大きくなるにつれてコンタクトホール底面や隈、アンカーを形成する部位AではTiN膜の厚さが薄くなる。従って、その厚さが薄い部位でTiまたはAlが後続工程のタングステン蒸着時、タングステンソースガスであるWF<sub>6</sub>の残留フッ素と結合して絶縁膜であるTiF<sub>x</sub>またはAlF<sub>x</sub>を形成し、コンタクト不良Xを招く。

【0005】このようなコンタクト不良を除去する方法として、蒸着時間を増やしてTiN膜60、61の厚さ

1

1

1

1

【請求項27】 前記(d)～(g)段階を反復して、前記第1金属層及びコンタクトホール上に蒸着する障壁金属層の厚さを調節することを特徴とする請求項17に



を増加させる場合には、コンタクトホールの上のみTiN膜の厚さが増加して、コンタクトホールの上方が狭くなったりふさがって以後タングステン蒸着時にボイドが発生する可能性が高い。従って、TiNを縦横比が大きいコンタクトに適用するためには、段差塗布特性が改善された工程を必要とする。従って、CVD法による金属窒化膜（以下、CVD-金属窒化膜という）の製造工程が次世代工程として研究されてきた。

【0006】一般的に、CVD-金属窒化膜工程では塩素（Cl）を含む金属ソース（金属源）、例えばTiCl<sub>4</sub>のような前駆体を使用する。TiCl<sub>4</sub>を前駆体として利用するCVD-金属窒化膜は95%以上の高い段差塗布性を有し蒸着速度が速い長所があるが、Clが金属窒化膜内で不純物として残る問題がある。このように、金属窒化膜に不純物として残るClは、Alのような金属配線の腐食問題を起こしながら比抵抗を高くする。従って、金属窒化膜内に残るCl含量を減らし比抵抗を低くすることが要求されるが、このためには高い温度で蒸着を行なうべきである。即ち、TiCl<sub>4</sub>のような金属ソースを用いたCVD-金属窒化膜工程で200

10

20

μΩ-cm以下の比抵抗を得るためには最小限675℃の蒸着温度を必要とする。しかし、600℃以上の高い蒸着温度は下地膜が耐えられる熱的負担限界と熱応力限界を越える問題があり、特にSiコンタクトやAlが下地膜としてあるビアコンタクトに金属窒化膜を蒸着する時は、480℃以下の蒸着温度が要求されるため、高温のCVD-金属窒化膜工程が採用できない。

【0007】低温蒸着CVD-金属窒化膜工程としてTiCl<sub>4</sub>のような金属ソースにMH（methylhydrazine（CH<sub>3</sub>）HNNH<sub>2</sub>）を添加する方法があるが、この場合段差塗布特性が70%以下に落ちる短所がある。

【0008】低温蒸着が可能な他の方法としては、TDEAT（tetrakis diethylamino Ti、Ti（N（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）<sub>4</sub>）、TDMAT（tetrakis dimethylamino Ti、Ti（N（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）<sub>4</sub>）の有機金属前駆体を使用するMOCVD-金属窒化膜形成方法がある。MOCVD-金属窒化膜は、Clによる問題点が発生しなく低温蒸着が可能という長所がある。しかし、MOCVD-金属窒化膜はその膜内に不純物として炭素が多量存在して高い比抵抗を示し、段差塗布性が70%程度でよくない短所がある。

【0009】一方、Clによる問題点を克服するために蒸着でない他の方法としては、原子層成長法（atomic layer epitaxy、以下ALEという）による金属窒化膜の形成方法が試みられている。しかし、ALEは化学的吸着だけを利用して原子層単位で成長させるため、大量生産が要求される半導体素子の製造工程に適用するには蒸着速度（0.25Å/cycle以下）があまりにも遅いという短所がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような短所を勘案して案出されたものであって、低温で蒸着速度が速いながら優れた段差塗布特性と低い不純物濃度及び低い比抵抗値を満足する金属窒化膜を形成する方法を提供することにその目的がある。

【0011】本発明の他の目的は、上記の金属窒化膜形成方法を半導体装置の金属コンタクトへ適用して、低温で蒸着速度が速いながら優れた段差塗布特性と低い不純物濃度及び低い比抵抗値を満足する障壁金属層を有する金属コンタクト形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の金属窒化膜形成方法は、金属ソース（金属源）と窒素ソース（窒素源）を前駆体として使用する化学気相蒸着法による金属窒化膜形成方法であって、次のようになされることを特徴とする。まず、半導体基板を蒸着室内に装入し、金属ソースを蒸着室内に流す。所定時間後、金属ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流入して蒸着室内に残留する金属ソースを除去する。所定時間後、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着された金属ソースと反応させる。再び、所定時間後、窒素ソースの流入を遮断しバージガスを蒸着室内に流して、蒸着室内に残留する窒素ソースを除去して半導体基板上に金属窒化膜を形成する。

【0013】本発明の金属窒化膜形成方法は、望みの厚さの金属窒化膜を得るまで上記の金属ソース→バージガス→窒素ソース→バージガスの順に流すガス流入サイクルを反復できる。

30

【0014】ここで、金属ソースはTiCl<sub>4</sub>（titanium chloride）、TiCl<sub>3</sub>（titanium chloride）、TiI<sub>4</sub>（titanium iodide）、TiBr<sub>4</sub>（titanium bromide）、TiF<sub>4</sub>（titanium fluoride）、（C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>（bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride）、（（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>）<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>（bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanium dichloride）、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub>（cyclopentadienyltitanium trichloride）、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ti（hydrotis(1-pyrazolylborato)trichloro titanium）、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub>（indenyltitanium trichloride）、（C<sub>5</sub>（CH<sub>3</sub>）<sub>5</sub>）TiCl<sub>3</sub>（pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride）、TiCl<sub>4</sub>（NH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（tetrachlorodiaminotitanium）、（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Ti（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>（trimethylpentamethylcyclopentadienyltitanium）、TDEATまたはTDMATであり、窒素ソースはNH<sub>3</sub>として金属窒化膜でチタン窒化膜を形成でき、金属ソースをTaBr<sub>5</sub>（tantalum bromide）、TaCl<sub>5</sub>（tantalum chloride）、TaF<sub>5</sub>（tantalum fluoride）、TaI<sub>5</sub>（tantalum iodide）

50

または(C, (CH<sub>3</sub>), ) TaCl<sub>4</sub>, (pentamethylcyclopentadienyltantalum tetrachloride)とし、窒素ソースをNH<sub>3</sub>としてタンタル窒化膜を形成せしめる。

【0015】また、バージガスはArまたはN<sub>2</sub>の不活性気体を使うことが望ましい。

【0016】蒸着室内に流入する金属ソース、窒素ソース、バージガスの流量は、各々1~5 sccm、5~200 sccm、10~200 sccm程にすることが望ましいし、各ガスの流入時間は1~10秒程にすることが望ましい。

【0017】また、蒸着室内の圧力を一定に維持するために、Ar、HeまたはN<sub>2</sub>の雰囲気ガスを蒸着室内に流して流すこともできる。

【0018】一方、金属ソースとしてTDEATやTDMATを使用してTiN膜を形成する場合には、蒸着室圧力を0.1~10 torr、蒸着温度を250~400℃とすることが望ましい。その他の金属ソースを使用する場合には、蒸着室圧力を1~20 torr、蒸着温度を400~500℃とする。

【0019】上記の他の目的を達成するための本発明の金属コンタクト形成方法は、半導体基板上に第1金属層、層間絶縁膜、コンタクトホール、障壁金属層、金属プラグ、第2金属層を順に形成する金属コンタクト形成方法であって、特に障壁金属層を形成する過程が次のようなことを特徴とする。即ち、層間絶縁膜に第1金属層を露出するコンタクトホールが形成された半導体基板に対し、金属ソースを流して金属ソースを吸着させる。所定時間後、金属ソースの流入を遮断しバージガスを流して蒸着室内に残留する金属ソースを除去する。所定時間後、バージガスの流入を遮断し、窒素ソースを蒸着室内に流して前記半導体基板上に吸着した金属ソースと反応させて露出した第1金属層及びコンタクトホール上に障壁金属層の金属窒化膜を形成する。再び、所定時間後、窒素ソースの流入を遮断し、バージガスを蒸着室内に流して、蒸着室内に残留する窒素ソースを除去する。

【0020】以上のように、障壁金属層形成過程は所望の厚さの障壁金属層を得るまで繰り返して遂行できる。

【0021】ここで、金属ソースはTiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiI<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiF<sub>4</sub>、(C, H<sub>3</sub>)<sub>5</sub>TiCl<sub>4</sub>、((CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Ti、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub>、(C, (CH<sub>3</sub>), )TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、TDEATまたはTDMATであり、窒素ソースはNH<sub>3</sub>として金属窒化膜でチタン窒化膜を形成させたり、金属ソースはTaBr<sub>5</sub>、TaCl<sub>5</sub>、TaF<sub>5</sub>、TaI<sub>5</sub>または(C, (CH<sub>3</sub>), )TaCl<sub>4</sub>であり、窒素ソースをNH<sub>3</sub>として障壁金属層でTa<sub>2</sub>N膜を形成させる。

【0022】また、バージガスはArまたはN<sub>2</sub>の不活

性気体を使うことが望ましい。

【0023】蒸着室内に流す金属ソース、窒素ソース及びバージガスの流量及び流入時間は、前述した本発明の金属窒化膜形成方法と同じ範囲とする。

【0024】また、蒸着室内の圧力を一定に維持するために、Ar、HeまたはN<sub>2</sub>の雰囲気ガスを蒸着室内に連続して流すこともできる。

【0025】一方、障壁金属層の形成時、金属ソースとしてTDEATやTDMATを使用する場合は250~400℃、その他の金属ソースを使用する場合は400~500℃とすることが望ましい。

【0026】このように構成された本発明によると、段差塗布特性が優秀ながら200 μΩ-cm以下の低い比抵抗と低いCl含量とを有する金属窒化膜が得られる。また、500℃以下の低温でCVD-金属窒化膜を形成しながら蒸着速度が概略20 Å/cycleで、成長速度が0.25 Å/cycleのALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度が速い。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の望ましい実施態様を詳細に説明する。

【0028】図1は本発明の形成方法によって金属窒化膜を蒸着するためのCVD装置を示す概略図である。

【0029】図示したように、蒸着室100には反応気体を蒸着室100内に流入させるために複数のガス管114a、114bが設けられるが、ガス管の数は蒸着室100内に流入させる金属ソースと窒素ソースの数、即ち反応気体の数に依存し、本発明の実施態様では2個のガス管114a、114bが設けられる。

【0030】この2個のガス管114a、114bはその片側の端が各々金属ソースの供給源(図示せず)と窒素ソースの供給源(図示せず)に連結されるが、半導体基板104上にTiN膜を蒸着する場合には、金属ソースとしてはTiCl<sub>4</sub>を使用し窒素ソースとしてはNH<sub>3</sub>を使用する。一方、ガス管114a、114bの他側の端は蒸着室100内に載置した半導体基板104と所定距離(図1のD)程離れているシャワーヘッド110に連結される。従って、ガス供給源(図示せず)から供給される反応気体は、ガス管114aとガス管114bの端に連結されたシャワーヘッド110を通じて蒸着室100に流れ、お互い反応を起こすことによって半導体基板104上に膜を形成する。

【0031】シャワーヘッド110は反応気体が混合されない状態で蒸着室100内に流れるようにする多端シャワーヘッドが望ましいし、本実施態様では2端シャワーヘッドを使用する。また、反応後の残留ガスを排気させるためのバージガスを蒸着室100内に供給するために、ガス管114a、114bにはバージガス供給ライン114c、114dを取り付けることが望ましい。

【0032】各ガス供給ラインには弁112が設けられ

て、弁112のオン/オフによって蒸着室100内にバ  
ージガスや反応ガスを流入させたりあるいは遮断でき  
る。弁112は、例えばニューマチック弁のように、  
あらかじめ一定の周期で弁のオン/オフを制御できるよ  
うにプログラムされた制御部により調整されることが望  
ましい。参照符号102は半導体基板104を加熱する  
ためのヒーターである。

【0033】以下、図1と図2を参照して、上記のよ  
うに構成されたCVD装置の蒸着室内に載置した半導体基  
板に本発明によってTiNのような金属窒化物を蒸着す  
る方法を詳細に説明する。

【0034】まず、蒸着室100内に半導体基板104  
を装入する。この半導体基板104は、トランジスタの  
ような個別素子とその表面に既に形成されている可能性  
もある。(図1参照)そして、金属ソース供給ライン1  
14aを通じてTiCl<sub>4</sub>のような金属ソースを蒸着室  
100内にts時間流す。一方、円滑なガスの流れのた  
めにArやN<sub>2</sub>のような運搬ガスを金属ソースと共に混  
合して蒸着室100内に流すことができる。この時、金  
属ソースを流入させるためのガス供給ライン114aの  
弁外の他の弁はオフ状態である。従って、蒸着室100  
内にはTiCl<sub>4</sub>のような金属ソースだけを流す。この  
際、流入した金属ソースの一部分は基板104表面に化  
学的及び物理的に吸着し、残りは蒸着室100内に残存  
する。このように、反応ガスを同時に蒸着室100内に  
流入させることなく一種類のガスだけを一定時間蒸着室  
100内に流入させる方法を、以下ガスパルスと称する  
(図2のタイミング図参照)。

【0035】蒸着室100内に金属ソースの流入が完了  
すると、金属ソースを流入させるためのガス供給ライン  
114aの弁を閉じた後、バージガス供給ライン114  
cの弁を開いてArやN<sub>2</sub>のようなバージガスをtp時  
間蒸着室100内に流して、シャワーヘッド110及び  
蒸着室100内に残留するガス、例えばTiCl<sub>4</sub>を排  
気させる(図2のバージガスパルス段階)。この時、バ  
ージガスの流量及び蒸着室の圧力は半導体基板に化学的  
物理的に吸着した金属ソースが分離されて排気されない  
ように適切に調節して、蒸着室内に残留したソースガス  
だけを排気させる。

【0036】そして、バージガス供給ライン114cの  
弁を閉じた後、窒素ソース供給ライン114bの弁を開  
いてNH<sub>3</sub>のような窒素ソースをtr時間蒸着室100  
内に流して、基板104上に化学的・物理的に吸着されて  
いるTiCl<sub>4</sub>のような金属ソースと反応させることに  
よって半導体基板104上にTiNのような金属窒化物  
を形成させる。即ち、NH<sub>3</sub>のような窒素ソースが蒸着  
室100内に流入する前にバージガスパルス段階を経な  
がら、蒸着室100内に残存するTiCl<sub>4</sub>のような金  
属ソースはポンプ(図1参照)により予め排気される。

従って、NH<sub>3</sub>のような窒素ソースは、半導体基板10

4を除いた蒸着室100内ではTiCl<sub>4</sub>のような金属  
ソースと反応しない。従って、TiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>が吸  
着している半導体基板104でだけTiNのような金属  
窒化物が形成する(図2のNH<sub>3</sub>パルス段階)。

【0037】この際、円滑なガスの流れのためにArや  
N<sub>2</sub>のような運搬ガスをNH<sub>3</sub>のような窒素ソースと共  
に混合して蒸着室100内に流すことができる。

【0038】一方、従来のALEによる金属窒化膜形成  
方法は、基板上に物理的に吸着したソースをバージさせ  
て化学的に吸着されたソースだけを残す反面、本発明の  
金属窒化膜形成方法は、基板上に化学的に吸着されたソ  
ースだけでなく物理的に吸着されたソースまで残して反  
応させる点から根本的に違う。

【0039】次に、既に説明したバージガスパルス段階  
と同じ二番目のバージガスパルス段階を経ながら、金属  
ソースと反応が完了して蒸着室100内に残留する剰余  
分の窒素ソースを排気する(図2のバージガスパルス段  
階)。

【0040】一方、蒸着室100内の圧力を調節するた  
めに前記各段階を施す間、ArやN<sub>2</sub>のような雰囲気ガ  
スを蒸着室100内に連続的に供給することが望まし  
い。

【0041】このように、本発明によるガスパルスを用  
いた金属窒化膜形成方法は、TiCl<sub>4</sub>パルス段階→バ  
ージガスパルス段階→NH<sub>3</sub>パルス段階→バージガスパ  
ルス段階よりなる一つのサイクルを経ながら一定の厚さ  
のTiNのような金属窒化膜を蒸着できる。蒸着速度は  
概略20Å/cycleであって、このサイクルを反復する  
と薄膜の厚さが比例的に増加するため、サイクルの反復  
を通じて所望の厚さの薄膜を半導体基板104に蒸着で  
きる。この際、一サイクル当りに蒸着する金属窒化膜の  
厚さは、蒸着室100内に流入する金属ソースの流量と  
窒素ソースの流量及びガスパルス時間、バージガスの流  
量及びバージ時間によって決定できる。

【0042】

【実施例】以下、本発明によってTiN膜を形成する実  
施例を記述する。

【0043】<実施例1>ヒーター(図1の102)を  
作動させて半導体基板104の温度を500℃以下の低  
い温度に維持しながら、半導体基板104上に次のよう  
な反応条件下で上記のガスパルス段階により構成された  
サイクルによってTiN膜を蒸着する。

【0044】蒸着条件

目標物質: TiN

雰囲気ガス: Ar

蒸着室内の圧力: 1~20 Torr

金属ソース、窒素ソース: TiCl<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>

TiCl<sub>4</sub> 流量、TiCl<sub>4</sub> パルス時間(ts): 1~  
5 sccm, 5 sec

NH<sub>3</sub> 流量、NH<sub>3</sub> パルス時間(tr): 5~30 sec

cm, 5 sec

パージガス、パージガス流量、パージ時間 (tp) : Ar, 10~100 sccm, 10 sec

運搬ガス、運搬ガス流量 : Ar, 10~100 sccm  
1 サイクル当りの時間 (tt) : 30 sec

このような条件で半導体基板104に蒸着したTiN薄膜の状態について、RBS (Rutherford Back Scattering) 法で確認した結果を図3に示す。図3で横軸のチャンネルはMCA (Multiple Channel Analyzer) の各々のチャンネルを示し、エネルギーのEとはE [eV] = 4.05 × チャンネル + 59.4の関係にある。また、図3の縦軸はMCAにより検出された元素の規格化された収率を示す。

【0045】上のような条件で半導体基板104に蒸着して形成されたTiN膜はTiN特有の金色を帯びているし、図3に示すようにTi:N=1:1の完璧な組成を有する。TiN薄膜内に含まれているClは、図3に示されるように、RBS法による検出限界以下であって、TiN薄膜内に含まれる元素全体の0.3%以下である。また、上のような条件で半導体基板104に蒸着して形成されたTiN膜の比抵抗は、その測定値が13\*

蒸着条件	金属ソースの流量及び時間	パージガスの流量及び時間	窒素ソースの流量及び時間	パージガスの流量及び時間	圧力	雰囲気ガスの流量
TiN 00	5sccm、5秒	40sccm、5秒	150sccm、5秒	40sccm、5秒	3torr	50sccm
TiN 01	3sccm、3秒	150sccm、3秒	30sccm、3秒	150sccm、3秒	2torr	30sccm
TiN 02	3sccm、2秒	150sccm、2秒	50sccm、2秒	150sccm、2秒	3torr	30sccm
TiN 03	3sccm、2秒	150sccm、2秒	100sccm、2秒	150sccm、2秒	3torr	30sccm

【0049】上の各蒸着条件別にサイクル当り蒸着速度は概略次と同じであった。

【0050】TiN 00: 20 Å/cycle (一サイクルが20秒であるので60 Å/min)

TiN 01: 2 Å/cycle (一サイクルが12秒であるので10 Å/min)

TiN 02: 3.5 Å/cycle (一サイクルが8秒であるので26.3 Å/min)

TiN 03: 6 Å/cycle (一サイクルが8秒であるので45 Å/min)

また、図6及び図7は各々サイクル数の増加に伴って蒸着される厚さ及び蒸着速度を示すことである。単に、ここで蒸着温度は500℃とした。図面からわかるように、サイクル数が増加するほど蒸着速度は緩慢に増加し(図7)、蒸着される厚さはそれに比例して増加する(図6)。従って、一定の蒸着条件でサイクル数を調節して蒸着するTiN膜の厚さが調節できる。

\* 0 μΩ-cm程度の低い値を有していた。一方、数回の実験によると、このような優れた薄膜特性を備えるためには1サイクル当り蒸着したTiN薄膜の厚さが20 Å以下にすべきであることを確認した。

【0046】一方、図4及び図5は各々窒素ソースNH<sub>3</sub>の流量と蒸着室圧力を変化させながら、本発明の方法によって蒸着するTiN膜の比抵抗及び蒸着速度を測定した結果を示す。図4及び図5に示すように、蒸着速度はNH<sub>3</sub>の流量及び蒸着室圧力の増加によって増加するが、それにより比抵抗も増加する。従って、金属窒化膜の応用によって要求される厚さ、蒸着速度及び比抵抗を全て考えて蒸着条件を設定することが望ましい。

【0047】<実施例2>次の表1のような4つの蒸着条件下でサイクル当り蒸着速度、サイクル数の増加に従って蒸着されるTiN膜の厚さと蒸着速度、蒸着温度の変化による比抵抗を測定した。ここで、金属ソースはTiCl<sub>4</sub>であり、窒素ソースはNH<sub>3</sub>、パージガスはArを使用した。

【0048】

【表1】

【0051】そして、図8は上の4つの蒸着条件別に蒸着温度に従うTiN膜の比抵抗を測定した結果を示すグラフである。これより、蒸着温度が増加するにつれて比抵抗は減少し、特に蒸着速度が高い蒸着条件TiN 00で比抵抗が急激に減少することが分かる。また、概略500℃で4つの全ての蒸着条件から200 μΩ-cm以下の比抵抗が得られることが分かる。

【0052】次に、本発明の金属窒化膜形成方法をビアコンタクトに適用した例を、添付した図10乃至図21を参照して詳細に説明する。ここで、各図において同一符号は同一部材を示す。

【0053】まず、図10のように半導体基板200上にAlよりなる第1金属層210を形成し、その上にキャッピング膜としてTiN膜220を蒸着する。このTiN膜220はスパッタリング方法で蒸着できる。次いで、層間絶縁膜230を積層しビアを形成する部位を蝕刻すると図11のようになる。ここに障壁金属層のTi

N膜を蒸着する前に、TiN膜の接着特性を良くするためにTi膜を薄く形成する。このTi膜もスパッタリング方法で形成できる。

【0054】次いで、前述した本発明の金属窒化膜形成方法によって障壁金属層のTiN膜を蒸着すると図12のようになる。即ち、金属ソースとしてはTiCl<sub>4</sub>を使用し、窒素ソースはNH<sub>3</sub>を使用して、前述した図1のような蒸着装置内で、金属ソース→バージガス→窒素ソース→バージガスの順で流して所望の厚さを得るまで反復する。金属ソース、窒素ソース及びバージガスの流量は各々1~5 sccm、5~200 sccm及び10~200 sccmとし、各々の流入時間は1~10秒程度とする。蒸着温度は480℃以下とし、蒸着室圧力は1~20 torrとし、必要であればAr、HeまたはN<sub>2</sub>の雰囲気ガス、Ar、N<sub>2</sub>の運搬ガスを使用できる。このような蒸着条件は、蒸着装置、蒸着速度、蒸着されるTiN膜の厚さ及び比抵抗を考えて適切に調節する。

【0055】次いで、通常の方法でタングステン(W)よりなる金属プラグ250を形成し(図13)、化学機械的研磨やエッチバックで層間絶縁膜235の上面に蒸着した金属を除去した(図14)後、その上に第2金属層260を形成すると(図15)金属層間連結がなされる。

【0056】一方、図16乃至図21はアンカーピアコンタクトを形成する過程を示す断面図であって、前記の図10乃至図15の過程と基本的に同じ過程を経るが、図17からわかるように、接触面積を広めて抵抗を低下させるためにコンタクトホール下部にアンカーAを形成する点が違う。ここで、各図において同一符号は同一部材を示す。アンカーAは、図16のように、コンタクトホールを形成した後、層間絶縁膜335を湿式蝕刻することによって形成される。その外の過程は、前記の図10乃至図15の過程と同一なので詳細な説明は省略する。

【0057】このように、本発明による金属窒化膜形成方法をピアコンタクトに適用すると、低温で段差塗布性の良い障壁金属層が得られ、図9A及び図9Bに示すTiF<sub>x</sub>やAlF<sub>x</sub>のようなコンタクト不良Xを防止できる。

【0058】＜実施例3＞次のように、幅が違うコンタクトホールにスパッタリングによるTi膜を100Åの厚さで蒸着した後、障壁金属層として本発明の方法によるTiN膜及び従来の方法であるスパッタリングによるコリメーション(COL)されたTiN膜を相異なる厚さで蒸着し、CVD-Wでプラグを形成した場合のピア抵抗を測定した。単に、本発明によるTiN膜の蒸着条件は、450℃の蒸着温度とその他に前述した実施例2のTiN 000の蒸着条件とした。

【0059】ピア幅：0.24、0.32、0.39μm

m (ピアの深さ：0.9μm)

TiN膜の厚さ：100、200、400、600Å  
(以上本発明の方法により蒸着)、700Å(コリメーションTiN)

測定結果、図22に示すように全体的にピア幅が増加するほど抵抗が減少し、本発明によるTiN膜の厚さが小さいほど抵抗が小さいことがわかる。比較対象のコリメーションTiN膜と比較すると、100Å厚さの本発明によるTiN膜の抵抗が類似に現れた。特に、ピア幅が0.39μmの時は上の5つのTiN膜のピア抵抗が全て類似に現れた。一方、本発明によるTiN膜は実施例2の結果と図8からわかるように、サイクル当り蒸着速度が速くて(20Å/cycle)比抵抗が大きい(450℃で300μΩ-cm)蒸着条件での形成を考える時、これより蒸着速度がさらに遅くて比抵抗が小さな条件で形成するならば、ピア抵抗は大きく改善できることが分かる。

【0060】また、図23はピア幅が0.39μmの時の各TiN膜のピア抵抗の分布を示すグラフであって、コリメーションTiN膜と本発明によるTiN膜全てが1.0Ωを前後して大きな差なしに等しく分布することが分かる。

【0061】以上、TiCl<sub>4</sub>及びNH<sub>3</sub>を前駆体として金属窒化膜であるTiN膜を形成することについて説明したが、本発明は前記のTiCl<sub>4</sub>だけでなくTiCl<sub>3</sub>、TiI<sub>4</sub>、TiBr<sub>2</sub>、TiF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、TiCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、BCl<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Ti、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、TiCl<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、TDEATまたはTDMATを前駆体として使用したTiN膜、そしてTaBr<sub>3</sub>、TaCl<sub>3</sub>、TaF<sub>5</sub>、TaI<sub>5</sub>、または(C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TaCl<sub>3</sub>を前駆体として用いたTa<sub>2</sub>N膜の金属窒化膜及びさらにCVD方法を使用して蒸着される大部分の物質層に適用しうる。

【0062】単に、TDEATやTDMATを前駆体として用いてTiN膜を形成する時は、他の前駆体を用いた場合とは違い、蒸着温度と圧力を250~400℃、0.1~10 torr程度とすることが望ましいし、上に列挙したTa<sub>2</sub>N膜を形成するための前駆体は全て固体であるため、ソースガスを形成する時、固体用バブラー(solid bubbler)を使用すべき点が違う。

【0063】

【発明の効果】以上で調べたように、本発明による金属窒化膜形成方法によると、段差塗布性に優れながら200μΩ-cm以下の低い比抵抗と低いCl含量を有する金属窒化膜が得られる。そして、500℃以下の低温で金属窒化膜を形成することが可能であって、蒸着速度が概略20Å/cycleで成長速度が0.25Å/cycleの

ALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度がはるかに速い。

【0064】従って、従来の650℃以上の高温で蒸着した金属窒化膜の問題点である、金属窒化膜に不純物として残っているClによる金属配線の腐食問題と高い比抵抗の問題を解決できるので、縦横比が大きくて低温が要求されるビアコンタクトに適用でき、ALEによる金属窒化膜形成方法に比べて蒸着速度が速いため、大量生産が要求される半導体素子の製造工程に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によって半導体基板上に金属窒化膜を蒸着するための化学気相蒸着装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明によって半導体基板上に金属窒化膜を蒸着するためのガス流入タイミングの一例を示すタイミング図である。

【図3】本発明によって蒸着された金属窒化膜のRBS結果の一例を示すグラフである。

【図4】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、NH<sub>3</sub>の流量に対する金属窒化膜の比抵抗及び蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図5】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、蒸着室圧力に対する金属窒化膜の比抵抗及び蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図6】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、反復するサイクル数に対する金属窒化膜の蒸着厚さの関係の一例を示すグラフである。

【図7】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、反復するサイクル数に対する金属窒化膜の蒸着速度の関係の一例を示すグラフである。

【図8】本発明によって金属窒化膜を蒸着する時、蒸着温度に対する金属窒化膜の比抵抗の関係の一例を示すグラフである。

【図9】図9Aおよび図9Bは、従来の方法によって形成されたビアコンタクトを示す断面図である。

【図10】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図11】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図12】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコ

ンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図13】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図14】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図15】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の一例を示す断面図である。

【図16】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

10 【図17】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図18】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図19】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図20】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

【図21】本発明の金属窒化膜形成方法を用いたビアコンタクト形成過程の他の例の一例を示す断面図である。

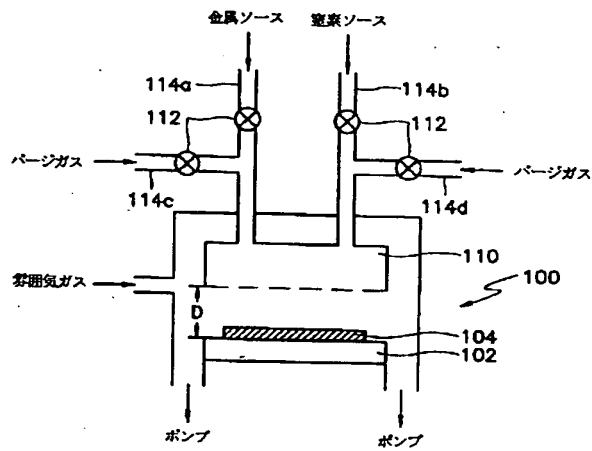
20 【図22】本発明及び従来の方法によって障壁金属層を形成した場合のビア幅に対するビア抵抗の関係の一例を示すグラフである。

【図23】本発明及び従来の方法によって障壁金属層を形成した場合のビア抵抗の分布の一例を示すグラフである。

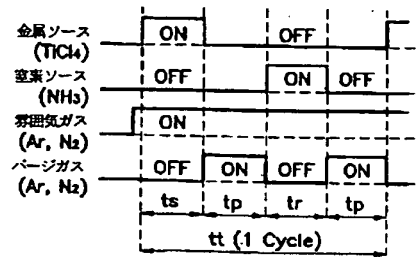
【符号の説明】

- 100…蒸着室
- 102…ヒーター
- 104…半導体基板
- 30 110…シャワーヘッド
- 112…弁
- 114…ガス管
- 200…半導体基板
- 210…第1金属層
- 220…TiN膜
- 230…層間絶縁膜
- 235…層間絶縁膜
- 240…TiN膜
- 250…金属プラグ
- 40 260…第2金属層

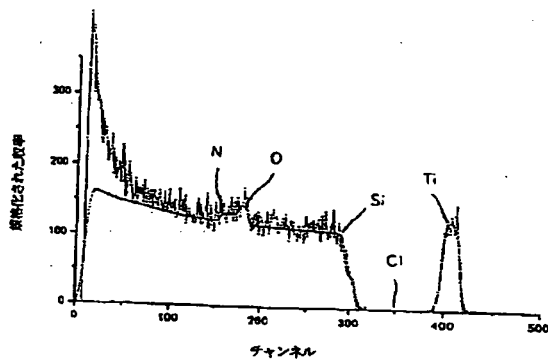
【図1】



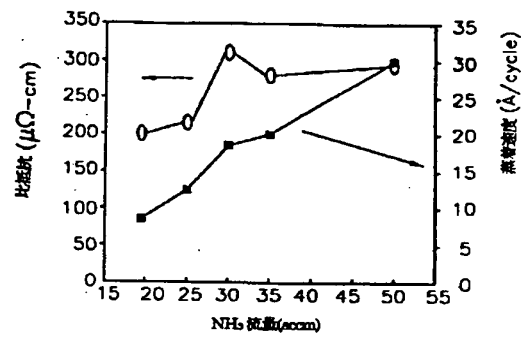
【図2】



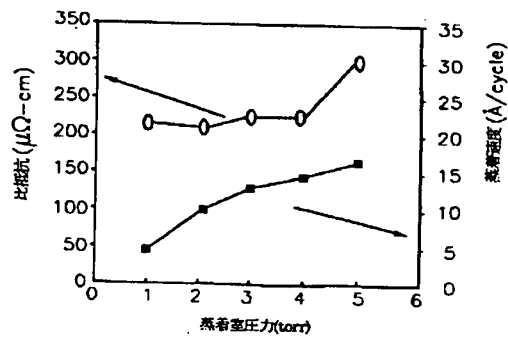
【図3】



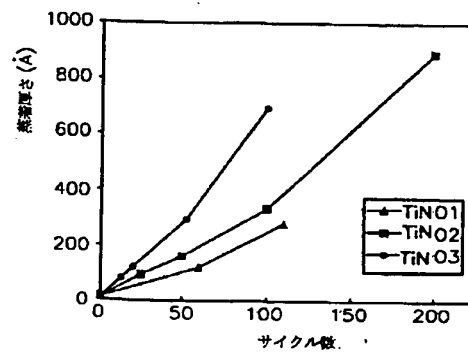
【図4】



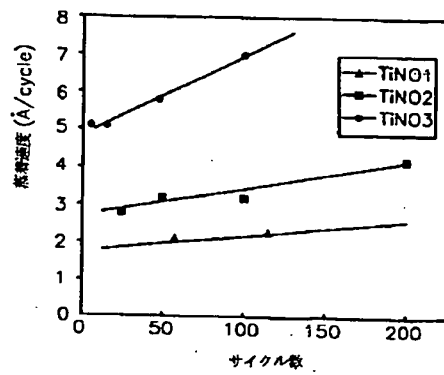
【図5】



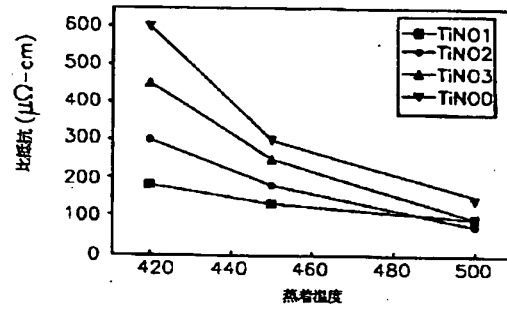
【図6】



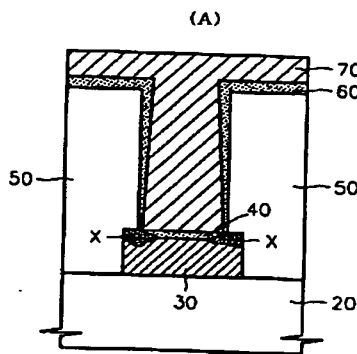
【図7】



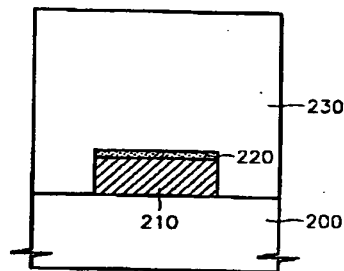
【図8】



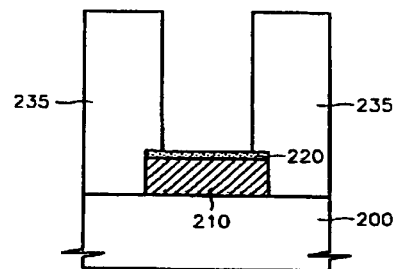
【図9】



【図10】

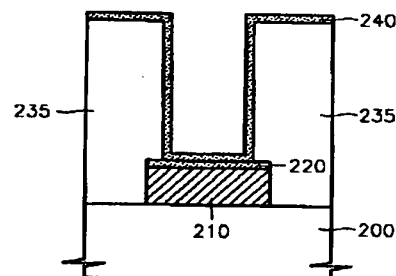


【図11】

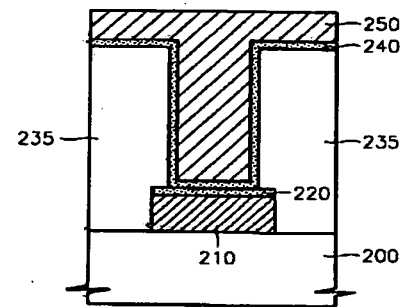


【図13】

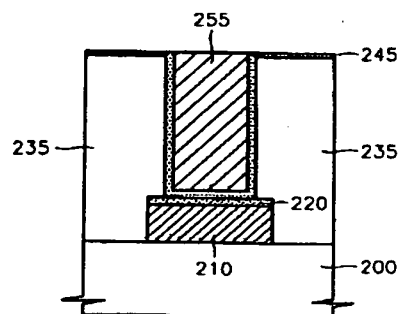
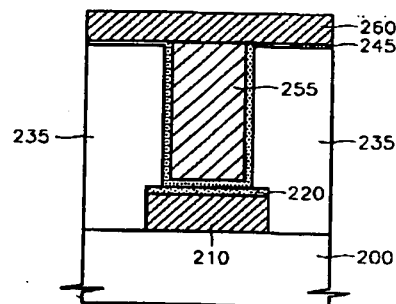
【図12】



【図14】

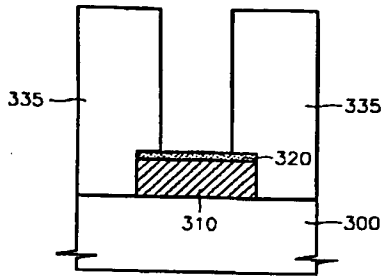


【図15】

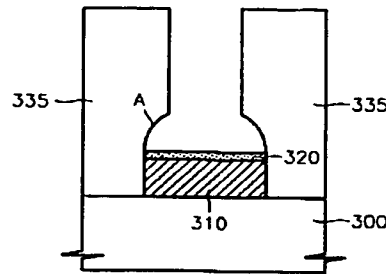




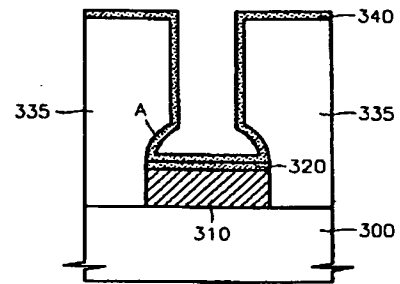
【図16】



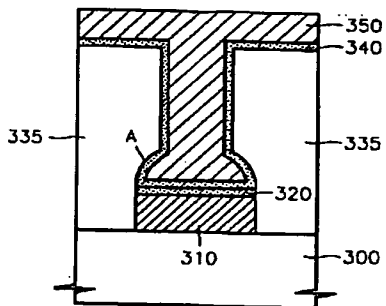
【図17】



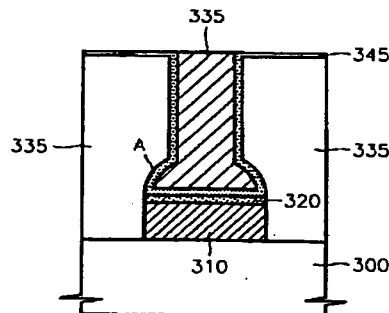
【図18】



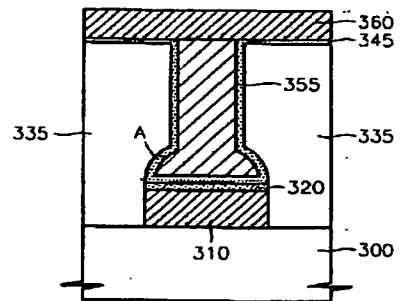
【図19】



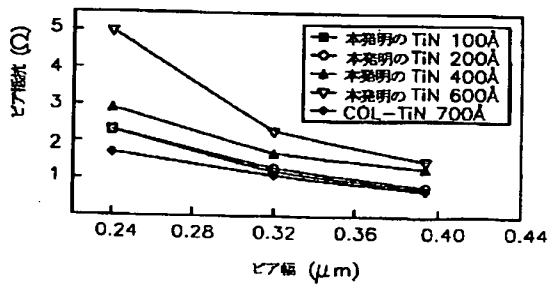
【図20】



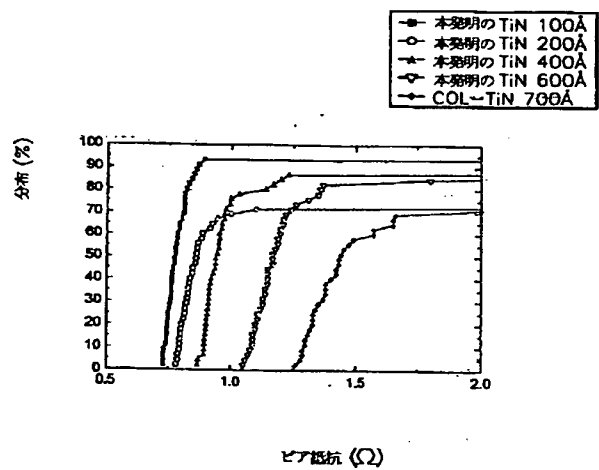
【図21】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/768

識別記号

F I

H01L 21/90

A

(72)発明者 李 相 忍

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘2洞1211

番地 韓国1次アパート104棟706號